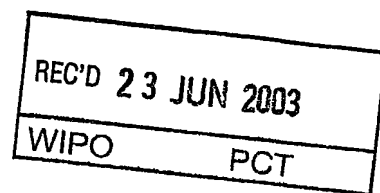


Rec'd PCT/PTO U.S./EP 03/06027  
08 DEC 2004

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 25 859.7

**Anmeldetag:**

11. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:**

DyStar Textilfarben GmbH & Co Deutschland KG,  
Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:**

Wasserlösliche faserreaktive Disazofarbstoffe,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Ver-  
wendung

**IPC:**

C 09 B 62/01

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Holz

## BESCHREIBUNG

- 5 Wasserlösliche faserreaktive Disazofarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Kupferkomplex-Disazofarbstoffe.

10

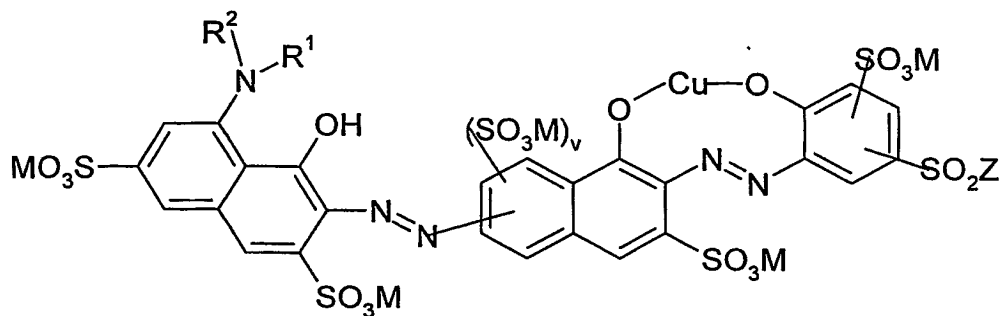
- Kupferkomplexe faserreaktiver Disazoverbindungen enthaltend eine oder mehrere faserreaktive Gruppe sind beispielsweise aus DAS 1 544 541, DAS 1 644 155, EP 668 328, DE 32 02 120, EP 085 378, EP 040 806, EP 085 378, EP 203 505, DE 3941620, DE 4039866, EP 281898, EP 395951 bekannt. Diese besitzen jedoch gewisse anwendungs-technische Mängel, wie beispielsweise eine zu große Abhängigkeit der Farbausbeute von wechselnden Färbeparametern im Färbeprozess, oder einen ungenügenden oder inegalen Farbaufbau auf Baumwolle, wobei sich ein guter Farbaufbau aus der Fähigkeit eines Farbstoffes ergibt, bei Anwendung erhöhter Farbstoffkonzentrationen im Färbebad die entsprechend farbstärkere Färbung zu liefern. Des weiteren zeigen diese Farbstoffe nur unbefriedigende Fixierausbeuten d. h. derjenigen Anteil an Farbstoff der auf der zu färbenden Ware dauerhaft fixiert ist, ist zu gering, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, sowie unbefriedigende Wasch- und Lichtecheiten.

- 25 Es ist jedoch aus ökologischen und ökonomischen Gründen wichtig Farbstoffe bereitzustellen, die besonders hohe Fixierausbeuten haben, um den Anteil an nicht fixiertem Farbstoff im Färbereiabwasser möglichst gering zu halten. Auch sollten Farbstoffe möglichst unabhängig von wechselnden Färbeparametern, wie z.B. Färbetemperatur im Färbeprozess, stets gleichmäßig farbstarke Färbungen liefern.
- 30 Ferner werden heutzutage größere Anforderungen an die Waschechtheit gestellt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr gefunden, dass Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) überraschenderweise deutlich bessere Waschechtheiten und Lichtecheiten bei sehr gutem Aufbauvermögen liefern. Diese Farbstoffe haben

zudem höhere Fixierausbeuten und eine deutlich geringere Parameterabhängigkeit beim Färben. Sie lassen sich daher auch besser mit anderen Farbstoffen, die bei deutlich niedrigeren Temperaturen fixieren, kombinieren.

5 Die Erfindung betrifft somit Farbstoffe der allgemeinen Formel (1):



(1)

worin

M für Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder für das Äquivalent eines Erdalkali Ions steht,

10

v für 0 oder 1 und

Z für  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}^1$  steht,

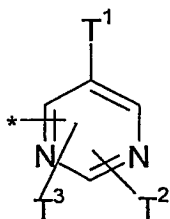
worin

$\text{Z}^1$  Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist und

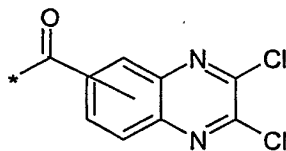
15

$\text{R}^1$  für Wasserstoff, oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl steht;

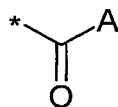
$\text{R}^2$  für eine Gruppierung der allgemeinen Formeln (2), (3), (4), oder (5) steht.



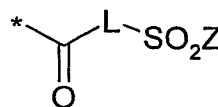
(2)



(3)



(4)



(5)

20

worin

$\text{T}^1$  Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor ist,

$\text{T}^2$  Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist wobei für  $\text{T}^2$  und  $\text{T}^1$  nicht gleichzeitig Wasserstoff steht;

25

$\text{T}^3$  Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist;

A C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, oder Carboxy substituiert sein kann, C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> Alkenyl welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, substituiert sein kann oder Phenyl ist,

L Phenylen oder Naphthylen ist, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl insbesondere Methyl, Ethyl, Sulfo, Cyano substituiert sein kann, oder aber ist ein C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub> Alkylen;

Z für -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup> steht,

worin

Z<sup>1</sup> Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist .

Für Substituenten A und R<sup>1</sup> stehende (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl.

Für Substituenten A stehende substituierte C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> Alkylgruppen sind

insbesondere Carboxyethyl, Carboxypropyl, 1,2-Dibromethyl oder Chlormethyl.

Für Substituenten A stehende substituierte Alkenylreste sind bevorzugt 2-Bromethenyl, oder 2-Chloroethenyl.

Für R<sup>2</sup> stehende Reste der allgemeinen Formel (2) sind beispielsweise bevorzugt:

2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl, 4,5-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4-fluor-pyrimidin-6-yl, 2,4,5-Trichlor-pyrimidin-6-yl, 4,5-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 4-Fluor-pyrimidin-6-yl, 4-Chlor-pyrimidin-6-yl.

Besonders bevorzugt steht R<sup>2</sup> für 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl.

Ein für R<sup>2</sup> stehender Rest der allgemeinen Formel (3) ist beispielsweise bevorzugt 2,3-Dichlorochinoxalin-5-carbonyl.

Für  $R^2$  stehende Reste der allgemeinen Formel (4) sind beispielsweise bevorzugt Acetyl-, n-Propionyl-, n-Butyryl; besonders bevorzugt bedeutet  $R^2$  Acetyl.

- 5 Für  $R^2$  stehende Reste der allgemeinen Formel (5) sind beispielsweise bevorzugt 3-Chloroethylsulfonylbenzoyl oder 2-Chloroethylsulfonylpropionyl.

- Sowohl in den obigen allgemeinen Formeln als auch in den nachfolgend angegebenen allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder, sowohl  
10 verschiedener als auch gleicher Bezeichnung innerhalb einer allgemeinen Formel, im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben.

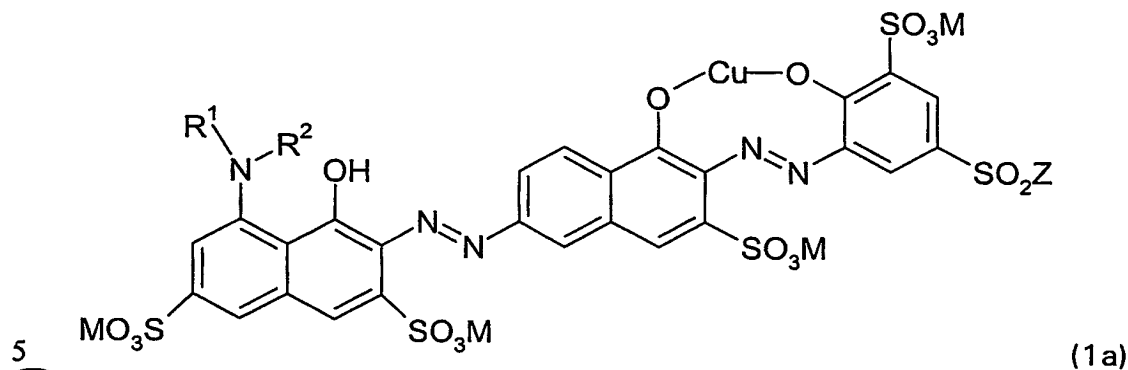
- Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) können innerhalb der Bedeutung von Z  
15 unterschiedliche faserreaktive Gruppen  $-SO_2Z$  besitzen. Alkalisch eliminierbare Substituenten  $Z^1$ , die in  $\beta$ -Stellung der Ethylgruppe von Z stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen  
20 Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzoyloxy, Sulfobenzoyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatogruppen), ebenso Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1  
25 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamino und Diethylamino.

Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen  $-SO_2Z$  zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen Gruppen  $-CH_2CH_2Z^1$ , bevorzugt  $\beta$ -Thiosulfatoethyl und insbesondere  $\beta$ -Sulfato-ethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten.

- 30 Die Gruppen "Sulfo", "Carboxy" schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel  $-SO_3M$ , Carboxygruppen Gruppen entsprechend der

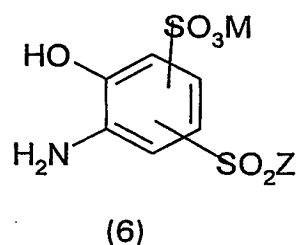
allgemeinen Formel  $-\text{COOM}$ , in welchen M die obengenannte Bedeutung besitzt.

Von den Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) sind diejenigen bevorzugt, die der allgemeinen Formel (1a) entsprechen.

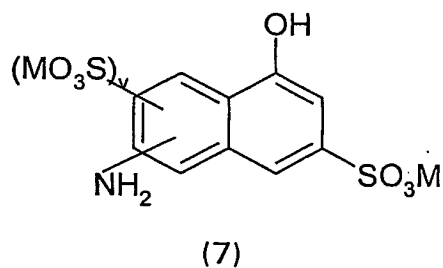


wobei M,  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung haben.

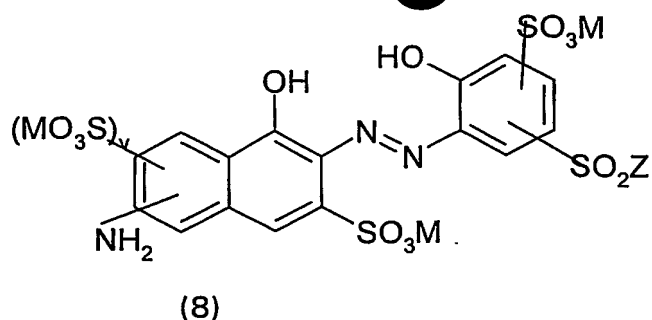
Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) können beispielsweise hergestellt werden durch Diazotierung eines substituierten aromatischen Amins der allgemeinen Formel (6)



und Kupplung auf ein substituiertes Amino-Naphthol der allgemeinen Formel (7)

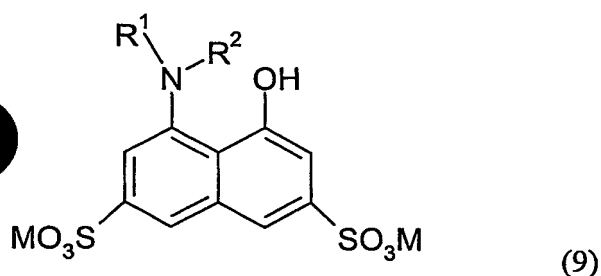


und anschließender Diazotierung des resultierenden Amino-Monoazofarbstoffes der allgemeinen Formel (8)



und Kupplung bei einem pH von 6 bis 9, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Dispersionsmittel, auf die endständige Kupplungskomponente der allgemeinen

5 Formel (9)



gefolgt von einer anschließenden Kupferungsreaktion mit Kupfersulfat-Pentahydrat.

10 Diazotierbare Amine mit komplexierenden Resten der allgemeinen Formel (6) sind beispielsweise 3-Amino-4-hydroxy-5-sulfophenyl-β-sulfatoethylsulfon, oder 3-Amino-4-hydroxy-5-sulfophenyl-vinylsulfon.

Verbindungen der allgemeinen Formel (7) sind beispielsweise 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-1,7-disulfonsäure und 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure.

Verbindungen der allgemeinen Formel (8) und (9) sind beispielsweise bekannt aus  
20 EP 0 085 378, EP 0 084 849 und können nach gängigen Verfahren hergestellt werden.

Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) aus den wäßrigen Syntheselösungen kann nach allgemein  
25 bekannten Methoden für wasserlösliche Verbindungen erfolgen, so beispielsweise

durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels eines Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder durch Eindampfen der Reaktionslösung selbst, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Falls die letztgenannte Art der Isolierung gewählt wird, empfiehlt es sich vielfach, vor dem

5 Eindampfen eventuell in den Lösungen vorhandene Sulfatmengen durch Fällung als Calciumsulfat und Abtrennung mittels Filtration zu entfernen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie im allgemeinen die bei

10 wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können zusätzlich die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wässriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat,

15 Natriumdihydrogenphosphat, Natriumtricitrat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder, falls sie in flüssiger, wässriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

20

Im allgemeinen liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Farbstoffpulver mit einem Gehalt von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver bzw. die Präparation, an einem Elektrolytsalz, das auch als Stellmittel bezeichnet wird, vor. Diese Farbstoffpulver können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer

25 Gesamtmenge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver enthalten. Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffe in wässriger Lösung vorliegen, beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wässrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wässrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wässrige

30 Lösung, beträgt; die wässrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.



Die erfindungsgemäßen Farbstoffe besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet. Auch können die bei der Synthese der Azoverbindungen anfallenden Lösungen der erfindungsgemäßen Farbstoffe, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Konzentrieren oder Verdünnen, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man erfindungsgemäße Farbstoffe als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche,

insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.

- So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren aus langer
- 5 Flotte unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Waschechtheiten. Man färbt bevorzugt in wäßrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen
- 10 Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gegebenenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur
- 15 zugesetzt werden.

- Nach dem Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, durch
- 20 Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

- Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei
- 25 100 bis 103°C, - oder zweiphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch
- 30 überklotzten Materials, - durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

5

Die säurebindenden und die Fixierung der erfindungsgemäßen Farbstoffe auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen.

- 10 Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat,
- 15 Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas oder Trinatriumphosphat.

Die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen sehr gute Farbstoffeigenschaften und

20 liefern nach den in der Technik üblichen Anwendungs- und Fixiermethoden für faserreaktive Farbstoffe auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie Cellulosefasermaterialien, insbesondere Baumwolle und Viskose, farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheitseigenschaften, von denen vor allem die sehr guten Wasch-, Licht-, Alkali-, Säure-, Wasser-,

- 25 Meerwasser-, Schweiß- und Reibechtheiten hervorgehoben werden können. Die Färbungen zeichnen sich weiterhin durch ihren hohen Fixiergrad und guten Aufbau auf den Cellulosematerialien aus. Besonders vorteilhaft ist die gute Waschechtheit der Färbungen, der hohe Fixierwert sowie die geringe Temperaturabhängigkeit gegenüber dem Stand der Technik.

30

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Auch lässt sich filzfrei oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. bspw. H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten

Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben.

Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter  
5 Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad  
Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder  
Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine  
brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen  
Egalisierungsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von  
10 Cyanurchlorid mit der 3-fach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure  
und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines  
Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So werden  
beispielsweise die erfindungsgemäßen Farbstoffe bevorzugt zunächst aus saurem  
Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem  
15 Ausziehprozess unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in  
den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-  
Wert von 8,5 angehoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle  
reaktive Bindung zwischen den erfindungsgemäßen Farbstoffen und der Faser  
herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil  
20 abgelöst.

Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf  
Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen  
Polyamiden und Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer  
25 Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt,  
das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach  
essigsäuren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur  
zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei  
Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu  
30 106°C ausgeführt werden. Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen  
Farbstoffe sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen  
Färbeverfahren einsetzen. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe liefern auf den  
genannten Materialien tiefblaue Färbungen.

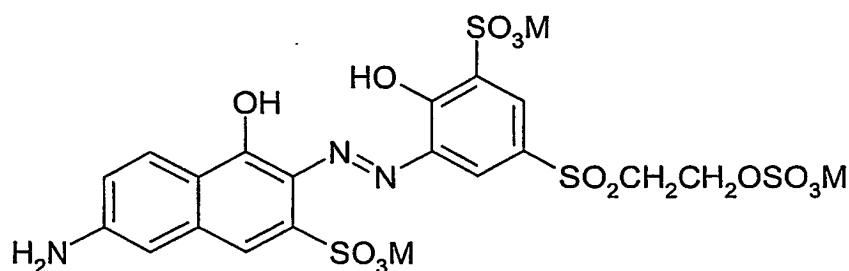
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind teilweise in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Salze, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

10

## Beispiel 1

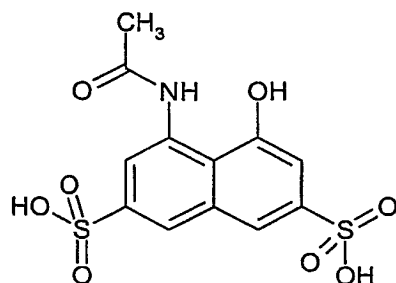
377 Teile 4-β-Sulfatoethylsulfonyl- 2-amino-phenol-6-sulfosäure werden mit Natriumnitrit diazotiert und bei pH 6-7 auf 239 Teile 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure gekuppelt. Diese Monoazoverbindung

15

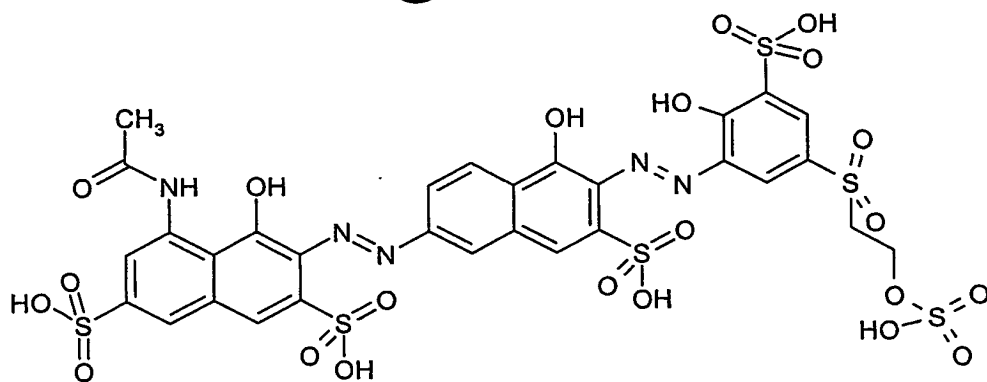


20

wird diazotiert und auf 361 Teile N-Acetamino-3,6-disulfo-8-hydroxy-naphthalin

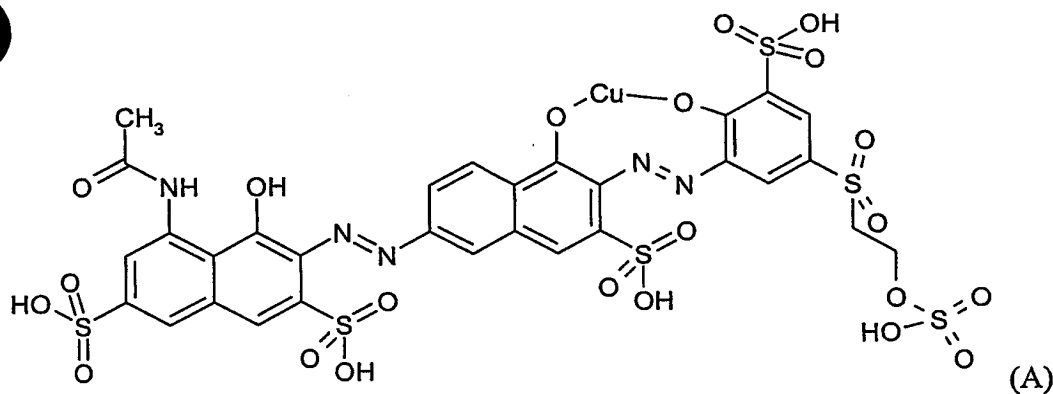


gekuppelt. Der dabei erhaltene Bisazofarbstoff



wird anschließend mit 245 Teilen Kupfersulfat-Pentahydrat metallisiert.

Der erhaltene blaue Farbstoff, welcher der Formel A



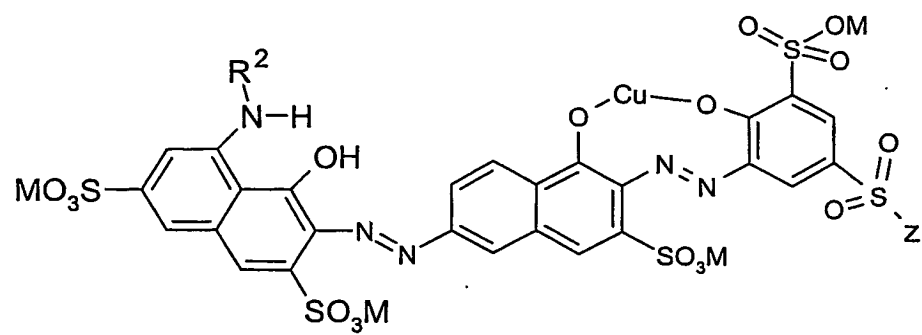
( $\lambda_{\text{max.}} = 587 \text{ nm}$ )

entspricht, wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Er ergibt auf Baumwolle farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke, mit sehr guten Echtheiten, von denen insbesondere die Licht-, Wasch-, Wasser- und Schweißechtheiten sowie die Chlorbadewasser-, Lösemittel-, Reib- und

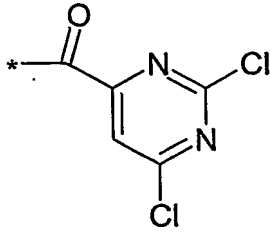
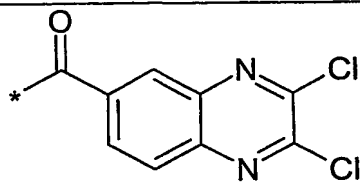
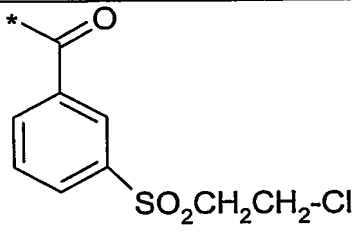
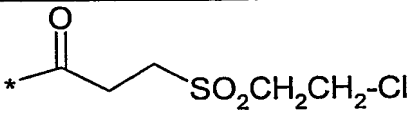
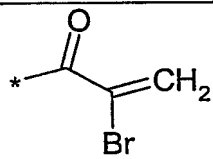
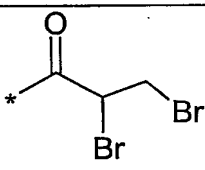
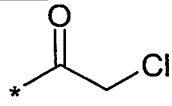
15 Bügelechteit hervorgehoben werden können.

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-A). Die Farbstoffe liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, tiefblaue

20 Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.

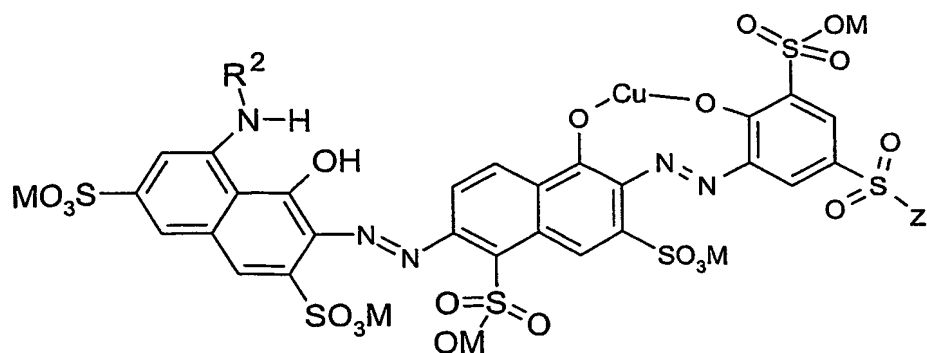


Beispiel	R <sup>2</sup>	Z
2	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> M
3		dito
4		dito
5		dito
6		dito
7		dito

Beispiel	R <sup>2</sup>	Z
8		dito
9		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> M
10		dito
11		dito
12		dito
13		dito
14		dito

Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren sind ebenfalls nachstehend genannte Verbindungen der allgemeinen Formel (I-B) erhältlich. Sie liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.



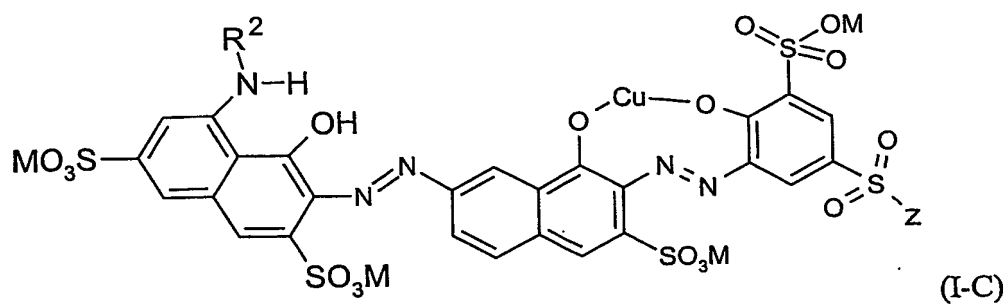


(I-B)

Beispiel	R <sup>2</sup>	Z
16		-CH=CH <sub>2</sub>
17		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> H
18		dito
19		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SSO <sub>3</sub> H
20		-CH=CH <sub>2</sub>

- 5 Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren sind ebenfalls nachstehend genannte Verbindungen der allgemeinen Formel (I-C) erhältlich. Sie liefern nach

den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten

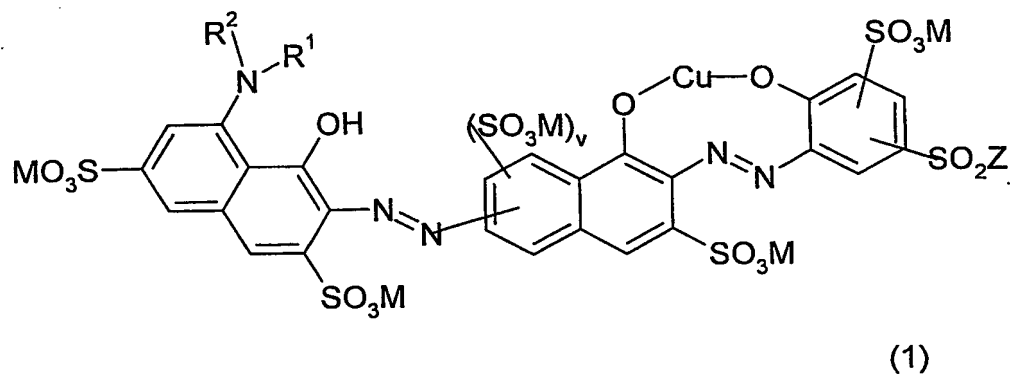


5

Beispiel	R <sup>2</sup>	Z
21		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> H
22		dito
23		dito
24		dito

Patentansprüche:

1. Farbstoffe der allgemeinen Formel (1):



vorin

M für Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder für das Äquivalent eines Erdalkali Ions steht,

10 v für 0 oder 1 und

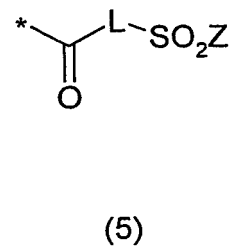
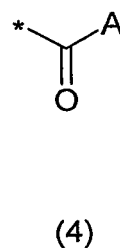
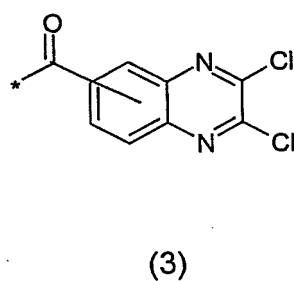
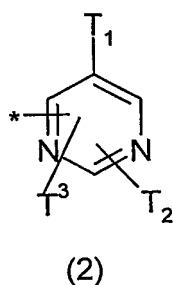
Z für  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}^1$  steht,

vorin

$\text{Z}^1$  Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist und

$\text{R}^1$  für Wasserstoff, oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl steht;

15  $\text{R}^2$  für eine Gruppierung der allgemeinen Formeln (2), (3), (4), oder (5) steht.



20 vorin

$\text{T}^1$  Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor ist,

$\text{T}^2$  Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist wobei für  $\text{T}^2$  und  $\text{T}^1$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind;

$\text{T}^3$  Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist;

25

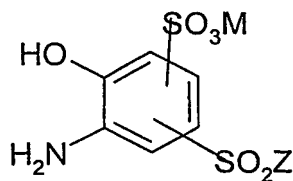
- A C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, oder Carboxy substituiert sein kann, C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> Alkenyl welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, substituiert sein kann oder Phenyl ist,

5

- L ist Phenylen oder Naphthylen, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl insbesondere Methyl, Ethyl, Sulfo, Cyano substituiert sein kann, oder aber ein C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub> Alkylen;

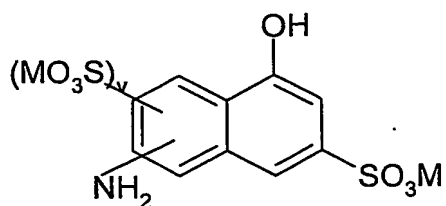
- 10 Z für -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup> steht,  
worin  
Z<sup>1</sup> Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist.

2. Farbstoffe nach Anspruch 1 worin R<sup>2</sup> eine Gruppierung der allgemeinen Formel  
15 (4) entspricht.
3. Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 worin v für 0 steht .
4. Farbstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 worin die SO<sub>2</sub>Z-Gruppe  
20 in meta-Stellung zur Azogruppe steht.
5. Farbstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R<sup>2</sup> für einen CH<sub>3</sub>CO- Rest steht.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1 durch Diazotierung eines substituierten aromatischen Amins der allgemeinen Formel (6)



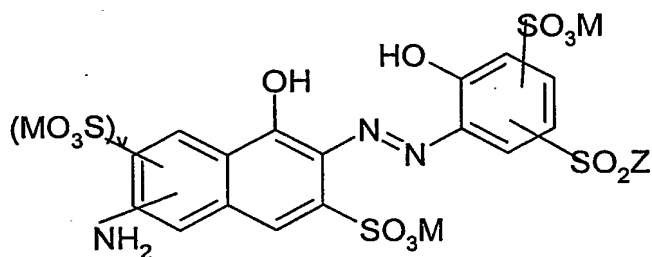
(6)

und Kupplung auf ein substituiertes Amino-Naphthol der allgemeinen Formel (7)



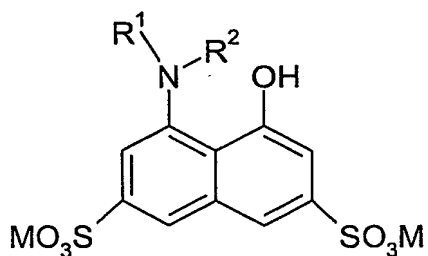
(7)

- 5 und anschließender Diazotierung des resultierenden Amino-Monoazo-farbstoffes der allgemeinen Formel (8)



(8)

- 10 und Kupplung bei einem pH von 6 bis 9, auf die endständige Kupplungs-komponente der allgemeinen Formel (9)



(9)

gefolgt von einer anschließenden Kupferungsreaktion mit Kupfersulfat-Pentahydrat.

- 15 7. Verwendung der Farbstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial.
- 20 8. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial, bei welchem man einen oder mehrere Farbstoffe in gelöster Form auf das Material aufbringt und

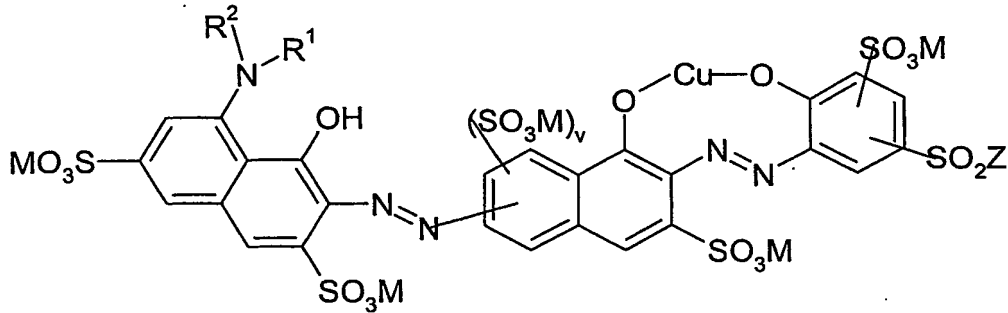
den oder die Farbstoffe auf dem Material mittels Wärme oder mit Hilfe eines alkalisch wirkenden Mittels oder mittels beider Maßnahmen fixiert, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt.

5

9. Färbepreparation enthaltend einen Farbstoff gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6.

# Wasserlösliche faserreaktive Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Farbstoffe der allgemeinen Formel (1):



5

vorin  $R^1$ ,  $R^2$ , M, Z, v und x die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ihre Herstellung und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder Carbonamidgruppen - haltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial.

10